



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 101 55 665 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 23 F 11/14
C 23 F 11/02

②1 Aktenzeichen: 101 55 665.9
②2 Anmeldetag: 13. 11. 2001
④3 Offenlegungstag: 22. 5. 2003

DE 101 55 665 A 1

⑦1 Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Breuer, Wolfgang, Dr., 41352 Korschenbroich, DE;
Schütz, Robert, 47918 Tönisvorst, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegenüber Korrosion in flüssigen oder gasförmigen Medien II

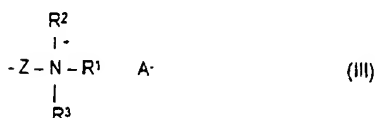
⑤7 Beansprucht wird ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden, wobei in der Formel (I)



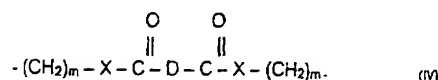
die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Aryl- oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II)



stehen,
A- ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindung steht, und R^4 entweder für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht



in der R^1 , R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe $-(CH_2)_m-$ oder eine Gruppe der Formel (IV) steht



und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C-Atomen bedeutet, wobei zusammen mit den Verbindungen der Formel (I) noch ein ethoxylierter Phosphorsäureester eingesetzt wird.

DE 101 55 665 A 1

DE 101 55 665 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegenüber Korrosion in flüssigen wäßrigen, beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, sowie die Verwendung von bestimmten quaternierten Ammoniumverbindungen in Kombination mit Co-Tensiden als Korrosionsinhibitoren.

[0002] Die Korrosion von Metallen in flüssigen oder gasförmigen Medien stellt ein seit langem bekanntes Problem dar. Insbesondere im Bereich des Erdreichaufschlusses, beispielsweise bei schwach sauren oder entlüfteten salinen wäßrigen Lösungen, wie sie bei der Förderung und Verarbeitung von Erdöl oder Erdgas anfallen, müssen die Metalloberflächen der verwendeten Anlagen gegen Korrosion geschützt werden. Erdöl und Erdgas bzw. das mitgeführte Wasser enthalten korrosive Bestandteile, beispielsweise CO₂ oder H₂S und Salze, welche zu einer starken Korrosion von Metalloberflächen führen. Weiterhin tragen auch die in diesem Bereich verwendeten Arbeitsflüssigkeiten, beispielsweise Bohrspülungen, zur Korrosion bei.

[0003] Zum Schutz vor Korrosion werden daher sogenannte Korrosionsinhibitoren verwendet, die den mit den Metalloberflächen in Kontakt tretenden Flüssigkeiten oder Gasen zugesetzt werden. Die Korrosionsinhibitoren bilden entweder einen Film auf der Metalloberfläche oder verringern den Korrosionsprozeß durch physiko-chemische Reaktionen auf der Metalloberfläche (vergl. P. H. Ogden, Chemicals in the Oil Industry, The Royal Society of Chemistry, 1991, Seiten 21–22 und O. Lahodny-Sarc, Corrosions Inhibition in Oil and Gas Drilling and Production Operations, Eur. Fed. Corros., Publ. 1994, 11, Seiten 104–112).

[0004] Als Korrosionsinhibitoren sind bereits eine Vielzahl von üblicherweise stickstoffhaltigen Substanzen bekannt (O. Lahodny-Sarc, Seiten 112–113). Mitzlaff et al. (Werkstoff und Korrosion, 40, 629–634 (1989)) beschreiben quaternäre Ammoniumverbindungen als Korrosionsinhibitoren für die Rohöl- und Erdgasförderung. Aus Phillips et al. (Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Suppl. N. 10, 1995, 1213–1227) sind bestimmte Betaine, wie zum Beispiel Kokosamidopropylverbindungen, für den gleichen Verwendungszweck beschrieben. Die EP 320 769 A2 offenbart ethoxylierte quaternierte Ammoniumverbindungen speziell für den Einsatz in W/O-Emulsionen, wie sie bei der Erdölförderung oder Erdölverarbeitung vorkommen.

[0005] In jüngerer Zeit müssen Korrosionsinhibitoren aber auch in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit und aquatische Toxizität erhöhten Anforderungen genügen. Die EP 651 074 beschreibt in 2-Stellung substituierte N-Ethoxyimidazoline, die nicht nur eine gute korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen, sondern gleichzeitig auch eine geringe aquatische Toxizität (EC₅₀ bei *Skeletonema costatum* < 1 ppm) zeigen.

[0006] Da sich die gesetzlichen Auflagen bezüglich der Umweltverträglichkeit gerade bei den bei der Erdöl- oder Erdgasproduktion eingesetzten Chemikalien weiter verschärfen, besteht aber nach wie vor der Wunsch Metalloberflächen, die korrosiven flüssigen oder gasförmigen Medien ausgesetzt sind, gegen Korrosion zu schützen, ohne dabei Substanzen zu verwenden, die nur eine geringe Umweltverträglichkeit zeigen. Die EP 0 946 788 A1 der Anmelderin schlägt zur Lösung dieses Problems die Verwendung ausgewählter quaternierter Ammoniumverbindungen vor. Allerdings sind diese Verbindungen nur schlecht oder gar nicht wasserlöslich, so daß sie häufig in Kombination mit aromatischen Kohlenwasserstoffen formuliert werden müssen.

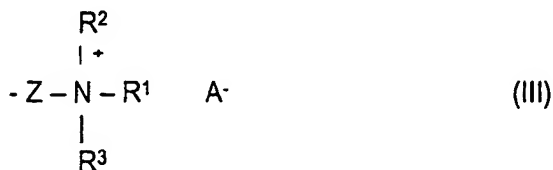
[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, indem den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden, wobei in der Formel (I)



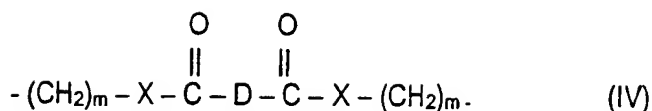
die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Aryl- oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II)



stehen, A⁻ ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R⁵ für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht, und R⁴ entweder für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht



in der R¹, R² und R³ die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe -(CH₂)_m- oder eine Gruppe der Formel (IV) steht



und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C-Atomen bedeutet, wobei zusammen mit den Verbindungen der Formel (I) noch Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (V) verwendet werden.



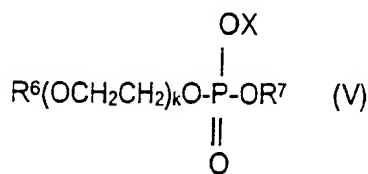
in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^7 für eine Gruppe $\text{R}^6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k$ oder X, k für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall steht.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zum Schutz von Metalloberflächen, wie sie bei technischen Anlagen im Bereich der Erdreichbohrung, also beispielsweise bei Pipelines, Ventilen oder Förderrohren auftreten, gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen, beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien eingesetzt. Diese Anlagen werden im allgemeinen aus Stahl hergestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch zur Verhinderung der Korrosion bei anderen Metallen, beispielsweise Aluminium, Blei oder Kupfer bzw. Legierungen, die diese Metalle enthalten, verwendet werden. Die erfindungswesentliche Kombination aus quartären Verbindungen der Formel (I) mit den ethoxylierten Phosphorsäureestern nach Formel (V) führt dazu, daß wäßrige, aromatenfreie Formulierungen der Korrosionsinhibitoren hergestellt und eingesetzt werden können. Diese sind klar, weisen keine unlöslichen Anteile auf und verändern auch den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) der Mittel nicht negativ.

[0009] Die Medien, denen die Metalle ausgesetzt sind, können flüssig oder gasförmig sein. Im Bereich des Erdreichaufschlusses tritt als gasförmiges Medium hauptsächlich Erdgas auf. Ein typisches flüssiges, nichtwäßriges Medien ist beispielsweise Rohöl. Typische wäßrige Medien enthalten vorzugsweise zwischen 10 und 90 Gew.-% Wasser, wobei im Bereich der Erdöl- bzw. Erdgasproduktion auch Wasser vorliegen können, die Salzgehalte von 0,2% bis zur Sättigung aufweisen und daher Metalloberflächen stark korrodieren lassen. Es können aber auch rein wäßrige Medien vorliegen, beispielsweise beim Erbohren von Trinkwasserbrunnen. Häufig liegen als Medium auch Wasser/Öl-Mischungen oder Emulsionen vor, welche beispielsweise als Bohrspülungen eingesetzt werden, wobei deren Ölanteil bis zu 99 Gew.-% ausmachen kann. Als Ölphase werden neben Rohöl auch umweltverträgliche organische Ester, wie sie beispielsweise in der EP 374 671 A1, EP 374 672 A1 oder der EP 386 636 A1 beschrieben werden. Die Bohrspülungen enthalten zudem suspendierten Ton und weitere Additive, die zur Steuerung der Eigenschaften der Bohrflüssigkeit verwendet werden.

[0010] Erfindungswesentlich ist die Mitverwendung von Phosphorsäureestern der Formel (V) neben den quarternierten Verbindungen der Formel (I). Komponenten der Formel (V) können beispielsweise durch Umsetzung von ethoxylierten Fettalkoholen mit Phosphorpentoxid hergestellt werden. In Abhängigkeit des Einsatzverhältnisses der Komponenten werden dabei technische Gemische erhalten, die überwiegend Mono- und Dialkylester, neben Triestern, Phosphorsäure und nicht umgesetzten Alkohol enthalten. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. S. Cooper sowie G. Imokawa in J. Am. Oil. Chem. Soc. 41, 337 (1964) bzw. 55, 839 (1978), H. Distler in Tenside Detergents 12, 263 (1975) und O'Lennick in Soap, Cosm. Chem. Spec. 7, 26 (1986) erschienen.

[0011] Die erfindungsgemäß im Verfahren mitverwendeten ethoxylierte Phosphorsäureester folgen der Formel (V),



in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^7 für eine Gruppe $\text{R}^6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k$ oder X, k für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für ethoxylierte Phosphorsäureester, die im Sinne der Erfindung als Komponente (V) in Betracht kommen, sind Mono- und/oder Dialkylester auf Basis von Addukten von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol und/oder Laurylalkohol. Der Veresterungsgrad kann dabei 1 bis 2,5 und vorzugsweise 1,3 bis 2,1 betragen. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte Phosphorsäureester der Formel (V), in der R^6 für einen 2-Ethylhexylrest, R^7 für X, k für Zahlen von 1 bis 3 und X für Wasserstoff steht. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn R^6 für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen steht und k eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet.

[0012] Die Verbindungen der Formel (I) sind ebenfalls bekannt und werden heute hauptsächlich als textilweichmachende Komponenten oder zur antistatischen Ausrüstung von Geweben verwendet. Beispiele für Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (II) steht, finden sich in den Dokumente WO 94/06899 und DE 42 03 489 A1 der Anmelderin, welche Diesteraninverbindungen in weichpflegenden Mitteln für Textilien offenbaren. Auch die EP 239 910 A2 beschreibt textilpflegende Mittel, die gut biologisch abbaubare quarternierte Mono- und Diesteraninverbindungen enthalten. Aus der Literatur ist zudem bekannt, daß sich derartige Ammoniumverbindungen durch eine gute

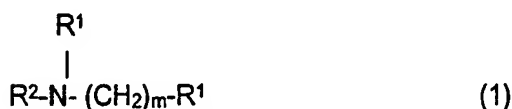
biologische Abbaubarkeit auszeichnen (Hauswirtschaft und Wissenschaft, 42. Jahrgang, Heft 2, 1994, Seiten 72-74 und S. T. Giolando et. al. Chemosphere, Vol. 30, No. 6, Seiten 1067-1083, 1995).

[0013] Verbindungen der Formel (I) in denen R^4 für einen Rest der Formel (III) steht werden in der DE 195 03 277 C1 beschrieben. Diese Verbindungen zeigen eine gute biologische Abbaubarkeit und werden aufgrund ihrer avivierenden und antistatischen Wirkung als Faser- und Textilhilfsmittel und in der Haarkosmetik eingesetzt. Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften dieser Substanzen werden aber in keiner der oben genannten Schriften erwähnt oder nahegelegt.

[0014] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Verbindungen der Formel (I) verwendet, in der R^4 einen Rest der Formel (II) bedeutet. Diese Substanzen stellen technisch quaternierte Mono-, Di- oder Trifettsäureaminesterverbindungen dar, die durch bekannte Synthesemethoden gewonnen werden können. Üblicherweise werden Verbindungen, die ein, vorzugsweise aber zwei Fettsäureesterguppen enthalten, verwendet. Die quaternierten Verbindungen können durch Veresterung von tertiären Mono-, Di- oder Trialkanolaminen, vorzugsweise Triethanol- oder Triisopropylamin mit Fettsäurechloriden und anschließender Quaternierung der gebildeten Ester mit Methylchlorid, Benzylchlorid oder Dimethylsulfat erhalten werden. Zur Herstellung dieser kationischen Esteraminverbindungen sei hier nur exemplarisch auf die EP 293 955 A2 und die EP 293 953 A2 verwiesen.

[0015] Neben den bevorzugt verwendeten Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (II) steht, können auch Verbindungen mit zwei quaternierten Stickstoffatomen pro Molekül gemäß Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (III) steht, verwendet werden. Bevorzugt werden dabei solche Verbindungen eingesetzt, deren Gruppe Z für eine Dimerfettsäuregruppe der Formel (IV) steht.

[0016] Diese Synthese dieser Substanzen erfolgt beispielsweise gemäß der Lehre der DE 195 03 277 C1. Dazu werden tertiäre Aminen der Formel (1)



in der R^1 für eine NH_2 oder OH -Gruppe steht und R^1 , R^2 und m die oben genannte Bedeutung haben, mit Dimerfettsäuren mit durchschnittlich 36 bis 54 Kohlenstoffatomen kondensiert und die so erhaltenen Dimerfettsäureester bzw. -amide anschließend mit bekannten Alkylierungsreagenzien, wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Dimethylcarbonat zu den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (III) und Z für eine Gruppe der Formel (IV) steht, quaterniert.

[0017] Unter dem Begriff Dimerfettsäuren werden oligomere Fettsäuren verstanden, die in an sich bekannter Weise durch thermische oder katalytische Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure oder Eruca-säure bzw. technischer Fettsäuregemischen mit Iodzahlen im Bereich von 45 bis 115 erhalten werden können. Im Verlauf der Dimerisierung, die eine elektrocyclische En-Reaktion darstellt, kommt es zur Verknüpfung von zwei, in untergeordneten Mengen auch drei Fettsäuren unter Ausbildung eines ungesättigten, jedoch üblicherweise nicht-aromatischen Ringsystems.

[0018] Vorzugsweise werden bei der Synthese dieser Verbindungen als tertiäre Amine N,N-Dimethylaminopropylamin oder N,N-Dimethylaminopropanol und als bevorzugte Dimerfettsäuren Oligomerisierungsprodukte von technischer Ölsäure eingesetzt. Dabei ist es bevorzugt ein molares Verhältnis zwischen Amin und Dimerfettsäure von 1 : 1,5 bis 1 : 2,2 gemäß der Lehre der DE 195 03 277 einzustellen.

[0019] Weiterhin können Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in denen der Rest R^4 für eine Gruppe der Formel (III) steht, in der Z eine Methylengruppe $-(CH_2)_m$, vorzugsweise eine Polymethylengruppe mit 6 C-Atomen bedeutet. Dabei sind solche Verbindungen bevorzugt, bei denen beide quaternierten Stickstoffatome jeweils zwei Ester-Reste der Formel (II) tragen. Diese Verbindungen werden hergestellt indem man ein Alkyldiamin, vorzugsweise Hexamethyldiamin erst in üblicher Weise mit Ethylenoxid umsetzt, anschließend das Reaktionsprodukt mit einer Carbonsäure verestert und den Ester mit geeigneten Verbindungen, z. B. Dimethylsulfat quaterniert.

[0020] Der Alkylrest R^5 gemäß Formel (II) der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen der Formel (I) ist vorzugsweise geradkettig und enthält zwischen 7 und 23 C-Atomen. Dabei sind Reste mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Der Alkylrest kann gesättigt und ungesättigt sein, wobei im Falle von ungesättigten Resten 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten sein können, vorzugsweise aber nur 1 Doppelbindung.

[0021] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, bei denen die Estergruppen durch Veresterung von Fettsäuremischungen, vorzugsweise Palm-, Raps- oder Kokosfettsäuren, erhalten werden. Weitere geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäuren sowie ungesättigte Säuren wie Öl-, Eruca-, Linol- oder Linolensäure, Behensäure oder Mischungen dieser Verbindungen. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen, bei denen einer der Reste R^1 bis R^3 ein Hydroxyalkylrest, vorzugsweise mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder einen Aryl- oder Alkylarylrest insbesondere mit 6 bis 12, C-Atomen und vorzugsweise einen Benzylrest, darstellt.

[0022] Bevorzugt ist es weiterhin, im erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) zu verwenden, in denen auch einer oder mehrere der Reste R^1 , R^2 oder R^3 für einen Rest der Formel (II) steht.

[0023] Die Anionen A^- der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen der Formel (I) werden durch das bei der Synthese eingesetzte Quaternierungsreagenz, wie Methylchlorid, Benzylchlorid oder Dimethylsulfat, bestimmt. Vorzugsweise sind die Anionen ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Methosulfat und Methophosphat.

[0024] Die Verbindungen gemäß Formel (I) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, indem sie dem zu behandelnden Medium in wirksamen Mengen zugegeben werden. Dabei können auch Mischungen von Verbindungen der Formeln (I) verwendet werden oder Mischungen mit anderen bekannten Inhibitoren wie beispielsweise N-Alkylbetaine, N-Alkylimidazoline, polyalkoxylierte Amine, Amide und Imidazoline oder Phosphorsäureester. Das Verfahren wird vorzugsweise so gestaltet, daß die Verbindungen der Formel (I) in solchen Mengen zugegeben werden, daß deren Konzentration, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums, zwischen 5 und 1000 ppm beträgt.

[0025] Bevorzugt sind solche Verfahren, bei denen die Verbindungen der Formeln (I) und (V) in Form wäßriger Lösungen verwendet werden. Diese Lösungen enthalten die Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise in Mengen zwischen 5 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungen und die Verbindungen gemäß Formel (V) in Mengen zwischen 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% an Verbindungen der Formel (V). Zusätzlich können die Lösungen auch noch Alkohole, vorzugsweise solche mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Isopropanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol bzw. Butylglykol oder deren Mischungen in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der wäßrigen Lösungen, enthalten.

[0026] Neben den bereits genannten Inhaltsstoffen können die wäßrigen Lösungen noch weitere Additive enthalten. Dazu zählen beispielsweise Emulgatoren, wie Fettamine oder Dimer- oder Trimerfettsäuren und H₂S- oder O₂-Scavenger, wie Natriumthiosulfat oder Natriumhydrogensulfid. Diese Additive werden den Lösungen in üblichen Mengen, das heißt zwischen 1 und 10 Gew.-%, zugegeben. Wird das erfindungsgemäße Verfahren zum Schutz von Metalle, die gasförmige Medien ausgesetzt sind verwendet, werden die Verbindungen der Formeln (I) und (V) in Form wäßriger Lösungen als Aerosol in dem gasförmigen Medium versprüht. Weiterhin können C₁-C₈-Alkohole, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% enthalten sein.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Kombination mit Verbindungen der Formel (V) als Korrosionsinhibitoren für Metalle in flüssigen wäßrigen bzw. nicht wäßrigen oder gasförmigen Medien.

[0028] Die Verwendung ist dabei nicht auf die Erdöl- oder Erdgasproduktion (beispielsweise als Additiv zu Bohrspülungen oder als Korrosionsinhibitor für Pipelines und andere Rohrleitungen) beschränkt, vielmehr eignen sich die Verbindungen der Formel (I) generell zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren für metallische Oberflächen, vorzugsweise solchen aus Stahl.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein wässriges Mittel, enthaltend 10 bis 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I), sowie 5 bis 15 Gew.-% an Verbindungen der Formel (V), und ggf. weitere Hilfsstoffe, beispielsweise niedere Alkohole sowie Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Demulgatoren. Vorzugsweise ist das Mittel frei von flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Beispiele

Beispiel

[0030] Zur Bestimmung der korrosionsinhibierenden Eigenschaften wurde ein sogenannter "Wheel-Test" durchgeführt. Bei diesem Coupon-Test wird der Massenabtrag durch Korrosion von inhibierten Systemen gegenüber dem Massenabtrag bei nicht-inhibierten Systemen ermittelt.

[0031] Dazu wurden Stahlcoupons (Mild Steel 1018, sandgestrahlt) mit Aceton entfettet und gewogen und anschließend in eine korrosives Medium getaucht und 72 Stunden bei 60°C drehend (60 Upm) gelagert. Als korrosives Medium diente eine Mischung aus einer salzhaltigen wäßrigen Phase (5 Gew.-% NaCl, 0,5 Gew.-% Essigsäure) und Benzin (Siedebereich bei Normaldruck 145–200°C), wobei die Mischung mit CO₂ und H₂S gesättigt wurde. Das Mischungsverhältnis (v/v) Wasser/Benzin betrug 50 : 50. Die inhibierenden Substanzen wurden in Form einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung eingesetzt. Die Konzentration betrug jeweils 30 ppm (bezogen auf die Menge des korrosiven Mediums). Anschließend wurden die Coupons mit einer Aceton/Isopropanol-Mischung (50 : 50, v/v) gewaschen und getrocknet und erneut gewogen. Aus der Massendifferenz der Coupons vor und nach der Behandlung im korrosiven Medium wurde die Schutzwirkung im Vergleich zu nichtinhibiert gelagerten Coupons ermittelt. Einem Massenverlust von 0 mg entspricht eine Schutzwirkung von 100%.

[0032] Eine erfindungsgemäße Mischung enthielt:

20 Gew.-% Esterquart; Textamine 997 DPG (Fa. Cognis)

10 Gew.-% ethoxylierter Phosphorsäurealkylester; Crafol AP-67 (Fa. Cognis)

2 Gew.-% Kokosfettamin+10-12-EO-sulfat-Natrium-Salz; Araphen K100

3 Gew.-% Genapol PN 30

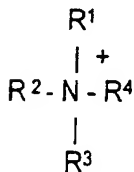
10 Gew.-% Butylglykol

Rest Wasser

[0033] Im oben beschriebenen Wheel-Test wurde eine Schutzwirkung von 87% erzielt (Konzentration der Formulierung bezogen auf das zu schützende Medium: 10 ppm). Dies liegt deutlich über den Werten die für übliche Betain-Inhibitoren erreicht werden (25 bis 40%).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nicht-wäßrigen oder gasförmigen Medien, wobei den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden,



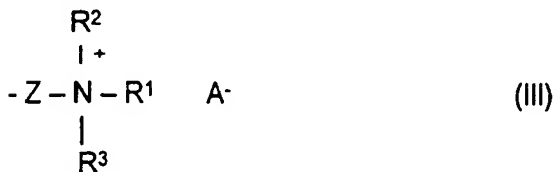
(I)

die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Aryl- oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II) stehen.

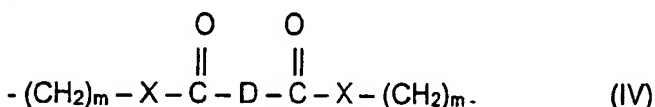
DE 101 55 665 A 1



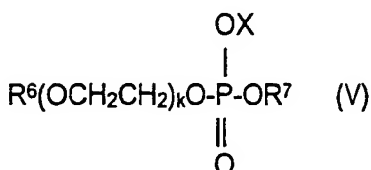
A^- ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindung steht, und R^4 entweder für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht



in der R^1 , R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe $-(CH_2)_m-$ oder eine Gruppe der Formel (IV) steht



und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C-Atomen bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusammen mit den Verbindungen der Formel (I) noch einen Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (V)



in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^7 für eine Gruppe $R^7(OCH_2CH_2)_k$ oder X , k für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in der R für einen Rest der Formel (II) steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in der R^1 , R^2 oder R^3 für einen Rest der Formel (II) steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, bei denen die Anionen ausgewählt sind aus der Gruppe Halogenid, Methosulfat und Methophosphat.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (V) den flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien in solchen Mengen zugegeben werden, daß die Konzentration dieser Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der Medien, zwischen 5 und 1000 ppm beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination von Verbindungen der Formeln (I) und (V) in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt werden, die zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) sowie 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% an Verbindungen der Formel (V) enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylglykol oder deren Mischungen in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der wäßrigen Lösung, enthält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen C_1 - C_8 -Alkohole enthalten.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) und der Formel (V) im Mengenverhältnis 1 : 1 bis 2 : 1 eingesetzt werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (V) ausgewählt werden, in der R^6 für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen steht und k eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet.

11. Verwendung einer Kombination von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (V), gemäß Anspruch 1, zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen bzw. nicht wäßrigen oder gasförmigen Medien.

12. Wässriges Mittel, enthaltend 10 bis 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, sowie 5 bis 15 Gew.-% an Verbindungen der Formel (V) gemäß Anspruch 1, und ggf. weitere Hilfsstoffe.